

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭57—135818

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 255/02

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J

④③ 公開 昭和57年(1982)8月21日

2/54  
//(C 08 F 255/02  
232/08 )

7308—4 J

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

⑤④ 耐放射線性ポリエチレンの製造方法

名古屋市千種区猫洞通5丁目31  
番地

②① 特 願 昭56—20580

⑦② 発 明 者 山北尋巳

②② 出 願 昭56(1981)2月13日

尾張旭市平子町西261番地

⑦③ 発 明 者 早川 浄

⑦① 出 願 人 工業技術院長

岐阜市安良田町2丁目10番地

⑦④ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験

⑦⑦ 発 明 者 川瀬 薫

所長

明 細 書

1. 発明の名称 耐放射線性ポリエチレンの製造  
方法

2. 特許請求の範囲

- 1 ポリエチレンにアセナフチレン単独又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物との混合物の存在下で電離性放射線を照射し、グラフト重合させることを特徴とする耐放射線性ポリエチレンの製造方法。
- 2 アセナフチレン単独又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物との混合物がガス状態で存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 アセナフチレン単独又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物との混合物が溶液として存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐放射線性ポリエチレンの製造方法、さらに詳しくいえば、ポリエチレンにグラフト重合させて耐放射線性を付与する方法に関するもので

ある。

ポリエチレンは、結晶性高分子で成形品、特にフィルムとして大量に用いられているが、空気中で高線量の放射線を照射した場合には、著しく硬化してもろくなり、放射線に対する使用可能上限は数十 Mrad 以下と考えられている。放射線照射により硬化してもろくなる原因は、主として放射線酸化で、それに伴ない主鎖切断が進行するためと考えられる。

本発明者らは、ポリエチレンの耐放射線性を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリエチレンにアセナフチレンのポリマー又はコポリマーをグラフト重合することによりこの目的が達成できることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、ポリエチレンにアセナフチレン単独又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物との混合物の存在下で電離性放射線を照射し、グラフト重合させることを特徴とする耐放射線性ポリエチレンの製造方法を提供するもので

ある。

本発明において、原料として用いるポリエチレンは大きい表面積を有する成形品、特にフィルムであることが望ましいが、それ以外の形状のものも用いることができる。

アセナフチレンは、融点93℃を有する常温では固体の化合物であるが、比較的高い昇華蒸気圧を有する。

このアセナフチレンの結晶をポリエチレンフィルムを入れた真空密閉容器に入れ放置すれば、容器内はアセナフチレンの蒸気で満たされ、ポリエチレンフィルムはアセナフチレン蒸気を速やかに吸収して数分で飽和収着状態に達し、黄色化する。これにガンマ線などの電離性放射線を照射すれば、吸着されたアセナフチレンの大部分はポリエチレンにグラフト反応して消費されるが、新たにアセナフチレン蒸気が容器内に存在する結晶から補給されるので、グラフト反応量は時間とともにほぼ直線的に増加する。この際、結晶で存在しているアセナフチレンの固相重合反応も進行するが、

本発明のグラフト重合は、アセナフチレン又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物をアセトン、ベンゼンなどの溶媒に溶解し、この溶液にポリエチレンフィルムを浸して、電離性放射線を照射することによつても行うことができる。この場合には、放射線照射後、フィルムに付着している未反応モノマーをメタノールなどの溶媒で洗浄して除去し、フィルムを乾燥する必要があるが、グラフト重合のための放射線照射時間が短くてすみ、モノマー分子の平均自由行路などの影響がないため、むらのない均一なグラフトが可能である。

本発明により得られるポリアセナフチレン-グラフトポリエチレンフィルムは、通常のポリエチレンフィルム及び放射線架橋ポリエチレンフィルムよりも非常にすぐれた耐放射線性を有し、100 Mrad 以上の高線量の放射線照射に対してもわずかしき酸化されず、ヤング率の増加も少なくポリエチレン本来の柔軟性を失わない。

一般に、ポリアセナフチレンのグラフト率が増加するに従つて、耐放射線性は増大してくるが、

上記グラフト反応に比べて重合速度は遅いので、グラフト反応はこれによりほとんど影響されない。

ポリエチレンにアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物のコポリマーをグラフト反応させることも可能である。用いられるエチレン性不飽和化合物は、無水マレイン酸、マレイン酸イミド誘導体などの固体モノマーであつてもインデンなどの液体モノマーであつてもよい。この場合には、アセナフチレンとエチレン性不飽和化合物を互に接触しないように真空密閉容器中に存在させ、ポリエチレンフィルムに両方の蒸気を吸着させ、電離性放射線を照射することによりグラフト反応させる。

アセナフチレン又はアセナフチレンとエチレン性不飽和化合物を蒸気として存在させ、ポリエチレンフィルムとグラフト反応させる場合には、モノマー蒸気圧が低いいため比較的多量の照射線量を要するが、反応によるフィルムの変形が少なく、放射線照射後の未反応モノマー除去のための洗浄、乾燥などの後処理が不要であるなどの利点がある。

特にヤング率の増加を抑制する効果は顕著で、わずわ2%のグラフト率ですでにその効果が明瞭に現われる。

このように顕著な効果が現われるのは、グラフト反応は主としてポリエチレンの無定形部分に進行し、酸素の拡散の容易な非晶質部分の酸化がグラフト重合によりポリエチレンに結合したポリアセナフチレンの芳香環の安定化効果によつて妨げられるためと考えられる。

以上の通り、本発明方法により得られるポリアセナフチレンでグラフト化したポリエチレンは、すぐれた耐放射線性を有しており、原子力機器、X線機器などの被覆、絶縁などの用途に有効に利用することができる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

インフレーションにより成形した厚さ0.030 mmの低密度ポリエチレンフィルムを幅約15 cm、長さ約1 mに切断し、ガーゼと共に巻いてソックス

レー抽出器に挿入し、アセトンで7時間、メタノールで7時間それぞれ抽出したのち、風乾し、真空乾燥したものを、縦、横それぞれ8 cmに切断してポリエチレン試料とした。

次いで、再結晶及び昇華により精製したアセナフチレンの結晶414.7mgを直径5 mm、高さ3 cmの小試験管に入れて直径15 mmの硬質ガラス製試験管底部に置き、この試験管内部に上記ポリエチレン試料2枚(それぞれ179.7mg及び186.8mg)を巻いてアセナフチレンと直接接触しないように挿入した。次いでこの試験管の上部に封管操作を容易にするためのガラス管を溶着し、この試験管を水銀拡散ポンプと液体窒素トラップを用いる真空装置に接続して、その底部を液体窒素で冷却しながら約20分排気し、 $10^{-3}$  mm Hg で封管した。

この封管した試験管を $^{60}\text{Co}$ ガンマー線照射装置内に置き、常温で $5 \times 10^4$  R/時の線量率で712.9時間ガンマー線を照射し、直ちに開管してポリエチレン試料2枚を取り出した。2枚のポリエチレン試料を約100 mlのメタノールに浸して、1時間

かきまぜてから、メタノールを取り換えて一昼夜放置したのち取り出して乾燥し、それぞれの重量を測定した。各試料の重量増加は、それぞれ64.0 mg(グラフト率35.6%)及び101.1mg(グラフト率54.1%)であつた。また、アセナフチレン結晶の重合率は13.0%であつた。

上記のグラフト率35.6%の試料と、対照として未処理ポリエチレン試料及び未処理ポリエチレン試料をアセナフチレン結晶を存在させずに密封状態で真空下に $^{60}\text{Co}$ ガンマー線を常温で $5 \times 10^4$  R/時の線量率で712.9時間照射して得られた架橋ポリエチレン試料について、各試料を機械的方向に対して垂直に幅8 mmに切断し、各々その2枚ずつをゆるい共栓の付いた試験管に入れ、 $9.6 \times 10^5$  R/時の線量率で100 Mrad 空気中でガンマー線を照射し、一昼夜放置後物性を測定し、ガンマー線照射前の物性との比較を行つた。

結果を第1表に示す。なお、引張り試験における測定条件は、試片長25 mm、幅5.0 mm、引張り速度100 mm/分、温度23℃であつた。

第 1 表

試 料	$1720\text{cm}^{-1}$ の光学密度増	重量増加率 (%)	引張り強さの増加率 (%)	ヤング率の増加率 (%)	破断時の伸び (%)
ポリアセナフチレン- グラフトポリエチレン (グラフト率35.6%)	0.20	1.4	12.0	17.3	162
未処理ポリエチレン	0.44	2.8	49.6	136	11
ガンマー線照射 架橋ポリエチレン	0.53	4.3	55.4	112	14

第1表から、本発明のポリアセナフチレン-グラフトポリエチレン試料は、対照試料と比較すると、酸化によつて生ずるカルボニル基の生成に由来する $1720\text{cm}^{-1}$ の光学密度増及びポリマー分子中に酸素が導入されることに起因する重量増加率が $\frac{1}{2}$ 以下であり、放射線照射による酸化に対する抵抗性が大きく改善されたことがわかる。また、

ヤング率についても、対照の試料は急激な増加を示し、破断時の伸びが著しく小さくなり、フィルムが硬化してもろくなっているが、本発明の試料は、ヤング率の増加率も少なく、伸長性やフィルムの柔軟性が失われていないことがわかる。

#### 実施例2

試験管にアセナフチレン499.6mgを入れ、精製した、アセトンを加えて完全にアセナフチレンを溶解し、これに厚さ0.030 mm、重量223.1mgの実施例1で用いたのと同様のポリエチレン試料を浸して凍結排気、溶解脱気を繰り返したのち実施例1と同様にして封管した。

これに $4.9 \times 10^4$  R/時の線量率で72.4時間常温でガンマー線を照射し、開管してフィルムを取り出し、アセトン100 mlでよく洗浄したのち真空乾燥したところ、フィルムの重量増加は32.0mg(グラフト率14.3%)であつた。また、溶液中のアセナフチレンの重合率は4.6%であつた。

得られたフィルムに実施例1と同様の条件でガンマー線を照射したところ、ヤング率の増加は全

くなく柔軟性を保持していた。

### 実施例 3

実施例 1 で用いたのと同じ小試験管 2 本にアセナフチレン 221.2 ㎎と精製無水マレイン酸 203.9 ㎎を別々に入れ、これらを実施例 1 で用いたのと同じ直径 15 mm の硬質ガラス試験管の底部に置いた。この試験管に実施例 1 で用いたのと同様の重量が各々 153.7 ㎎と 180.7 ㎎である 2 枚のポリエチレン試料を小試験管に接触しないように挿入し、実施例 1 と同様にして封管した。

これに  $3.4 \times 10^4$  R/時の線量率で 191.2 時間ガンマー線を照射したところ、各フィルムの重量増加は、それぞれ 44.3 ㎎ (28.8%) 及び 41.0 ㎎ (22.7%) であつた。ポリエチレンフィルムにグラフト重合したコポリマーの組成は、アセナフチレン 76.7 モル%、無水マレイン酸 23.3 モル%であつた。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験所長  
犬飼

